

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 002 819 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.05.2000 Bulletin 2000/21

(51) Int Cl.⁷: **C08G 63/00**, C08G 67/02,
B32B 27/36

(21) Numéro de dépôt: 99402821.5

(22) Date de dépôt: 15.11.1999

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 20.11.1998 FR 9814926

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

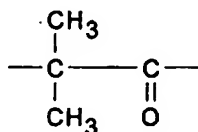
(72) Inventeurs:
• Egret, Hélène
76350 Oissel (FR)

• **Bunel, Claude**
76420 Bihorel (FR)
• **Couvercelle, Jean-Pierre**
76690 Fontaine le Bourg (FR)
• **Werth, Michael**
27300 Bernay (FR)
• **Germain, Yves**
27470 Serquigny (FR)

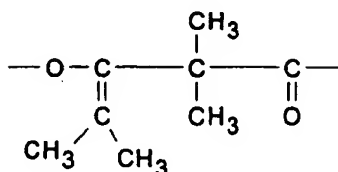
(74) Mandataire: **Neel, Henry et al**
Elf Atochem S.A.,
Dept. Propriété Industrielle,
La Défense 10,
Cedex 42
92091 Paris La Défense (FR)

(54) **Utilisation d'une structure a base de poly(dimethylcetene) et objets comprenant cette structure**

(57) L'invention concerne l'utilisation d'une structure comprenant au moins une couche d'un polymère (A) comprenant :
les motifs (A1)



et les motifs (A2)



et tel que le rapport molaire A2 / (A1 + A2) est compris entre 0 et 30 %.

La présente invention concerne aussi des emballages et des corps creux tels que des tubes, des bouteilles et des conteneurs comprenant la structure tels que des tubes, des bouteilles et des conteneurs comprenant la structure précédente.

EP 1 002 819 A1

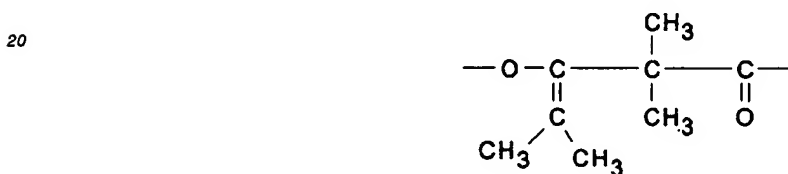
Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'une structure à base de poly(diméthylcétène) et les objets comprenant cette structure.

5 [0002] Plus précisément l'invention concerne l'utilisation d'une structure comprenant au moins une couche d'un polymère (A) comprenant :
les motifs (A1)

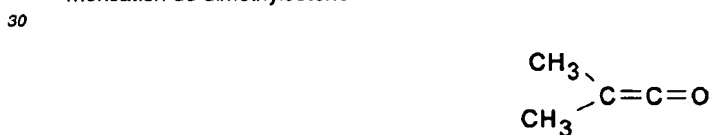


15 et les motifs (A2)



et tel que le rapport molaire A2 / (A1 + A2) est compris entre 0 et 30 %.

[0003] L'art antérieur GB 893308 décrit des polymères contenant 81,6 % en poids de motifs (A1) obtenus par polymérisation du diméthylcétène



en présence de bromure d'aluminium. Le polymère en poudre ainsi obtenu subit successivement des extractions par différents solvants à l'ébullition à savoir l'acétone, l'éther et le toluène. Il reste 81,6 % du polymère d'origine non extractible par le toluène, sa température de fusion est 255°C. La diffraction montre une structure cristalline. Ces polymères n'ont pas été transformés en films.

40 [0004] L'art antérieur US 3321441 décrit la polymérisation du diméthylcétène en présence d'une base forte et l'obtention d'un polymère constitué de motifs (A2).

[0005] Aucun de ces documents ne décrit les propriétés barrière des films de polymère (A). La demanderesse a découvert que les films en polymère (A) étaient de bonnes barrières aux gaz, aux hydrocarbures et aux essences pour les automobiles.

45 [0006] La demanderesse a aussi découvert que les films en polymère (A) de l'invention étaient de très bonnes barrières à l'oxygène et que cette propriété était peu sensible à l'humidité relative (RH). Les films en EVOH, copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique (aussi appelés produits de saponification des copolymères de l'éthylène et de l'acétate vinylique) ont un niveau de barrière à l'oxygène du même ordre que ceux constitués du polymère (A) pourvu que l'humidité relative ne dépasse pas 50 %. Au-delà de 50 % RH l'EVOH perd une grande partie de ses propriétés barrières.

50 [0007] La structure utilisée dans l'invention peut être monocouche c'est à dire n'être qu'une couche du polymère (A).

[0008] La structure utilisée dans l'invention peut être multicouche c'est-à-dire qu'elle comprend au moins une couche du polymère (A) et au moins une couche du polymère (B), un liant pouvant être disposé entre les couches (A) et (B).

55 [0009] Selon une autre forme la structure utilisée dans l'invention peut comprendre respectivement un polymère (C), le polymère (A), un polymère (B) un liant pouvant être disposé entre les couches (C) et (A) et/ou entre les couches (A) et (B).

[0010] La structure monocouche de l'invention peut être un film.

[0011] La présente invention concerne aussi les objets fabriqués avec l'une quelconque des structures mono ou

multicouches précédentes.

[0012] La présente invention concerne des emballages et des corps creux tels que des tubes, des bouteilles et des conteneurs comprenant l'une quelconque des structures précédentes. Les emballages sont par exemple des sacs et des sachets qu'on obtient avec les dites structures mono ou multicouches se présentant sous forme de film mono ou multicouches. Des corps creux particulièrement intéressants sont les réservoirs d'essence pour les automobiles. Ces réservoirs peuvent être selon une structure telle que la couche de polymère (A) est soit en contact direct avec l'essence soit n'est pas en contact direct avec l'essence. Des tuyaux particulièrement intéressants sont ceux utilisés pour véhiculer l'essence dans les stations service entre les réservoirs de stockage et les camions qui viennent remplir ces réservoirs ou les tuyaux qui relient les réservoirs de stockage et les pompes de distribution pour les véhicules tels que les automobiles. D'autres tuyaux particulièrement intéressants sont ceux qui transfèrent l'essence entre le réservoir de l'automobile et le moteur. D'autres tuyaux particulièrement utiles sont ceux dans lesquels le polymère (A) est la couche extérieure, ils peuvent être incorporés dans les sols et les murs des logements pour assurer leur chauffage.

[0013] L'invention va maintenant être décrite en détails.

[0014] Le diméthylcétène peut être obtenu par la pyrolyse de l'anhydride isobutyrique. Cette synthèse a été décrite dans les brevets GB 965762, FR 1381831 et US 3201474. Elle a été aussi décrite dans les articles suivants :

- M. Mugno, M. Bornengo, *Chim. Ind.* (Milan 46,1,5-9, 1964
- G.F. Pregaglia, M. Binaghi, *Makromol. Syn.*, 3, 150-160, 1968.

[0015] Cette pyrolyse peut s'effectuer entre 550°C et 675°C sous une pression absolue comprise entre 30 et 40 mmHg (3960 et 5280 Pa).

[0016] La polymérisation du diméthylcétène pour obtenir le polymère (A) peut s'effectuer en présence d'un catalyseur de formule $Al(R1)_3 \cdot X_m$ dans laquelle

X est un atome d'halogène

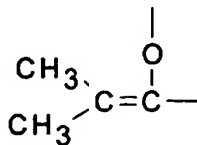
R1 désigne un groupe alkyl, aryl, cycloalkyl ou alkoxy ou un atome d'hydrogène.

[0017] A titre d'exemples on peut citer $AlCl_3 \cdot C_2H_5$; $AlCl(C_2H_5)_2$; $AlC_6H_5Cl_2$; $Al(OC_3H_7)Br_2$; $AlBr_3$; $AlCl_3$; ou leurs dimères ou les sesquihalogenures du type $Al \cdot C_2H_5 \cdot Cl_2$, $Al(C_2H_5)_2 \cdot Cl$.

[0018] On peut aussi utiliser un autre catalyseur tel qu'un composé organométallique d'un métal de la deuxième colonne de la table des éléments ou les complexes de ces composés avec des éthers. On peut citer par exemple les dialkylberyllium, les alkylberylliummonohalogenures, les dialkylmagnésium, les alkylmagnésiummonohalogenures, les dialkyl de zinc et les alkyl de zinc monohalogenures. La polymérisation peut être effectuée entre -100°C et +40°C éventuellement en présence d'un solvant pourvu que le solvant ne réagisse pas avec le monomère et ne décompose pas le catalyseur. A titre d'exemple on peut citer les hydrocarbures aliphatiques, cycliques ou aromatiques et les solvants ayant une constante diélectrique élevée tels que le nitrobenzène, le dichlorométhane, le 1,1,1,2-tétrachloroéthane et le 1,1-dichloroéthylène. Cette polymérisation est aussi décrite dans GB 987370 et GB 893908 dont le contenu est incorporé dans la présente demande. Elle est aussi décrite dans les articles suivants :

- G.F. Pregaglia, M. Peraldo, M. Binaghi, *Gazz. Chim. Ital.*, 92,488-500,1962.
- G.F. Pregaglia, M. Binaghi, *Makromol. Syn.*, 3, 150-165, 1968.
- G. Natta, G. Mazzanti, G.F. Pregaglia, M. Binaghi, M. Peraldo, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.82, 4742-4743, 1960.

[0019] On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le polymère (A) contenait aussi des motifs (A3)



la teneur de (A3) peut être de 0 à 5 moles pour 100 moles de (A1).

[0020] La proportion de A2 dans le polymère (A) dépend des conditions de polymérisation en particulier de la polarité du solvant.

[0021] La proportion de A2 est habituellement (en moles) de 5 à 15 %.

[0022] Le polymère (A) est thermoplastique et a les propriétés suivantes :

EP 1 002 819 A1

- dégradation thermique : début de dégradation à partir de 300°C sans stabilisant obtenu par thermogravimétrie à 10°C/mn.
 - densité : 1,28
 - températures de fusion à 230 et 255°C, pic mesuré par analyse enthalpique différentielle (20°C / mn sous azote).
- 5 - viscosité inhérente en solution à 20°C : de 0,5 à 3 (pour une solution à 0,5 g/dl dans le metacresol).

[0023] On peut mettre en film le polymère (A) par les moyens habituels des thermoplastiques tels que soufflage de gaine, pressage, calandrage, extrusion en filière plate. Les corps creux en (A) peuvent être produits par extrusion (tubes), extrusion soufflage pour les corps creux.

- 10 [0024] Les films réalisés en polymère (A) et d'épaisseur 5 à 150 µm ont une variation de la perméabilité à l'oxygène (mesurée selon la norme ASTM D 3985-81) en fonction de l'humidité relative (RH) telle que :

le rapport perméabilité à 75 % RH / perméabilité à 0 % RH est compris entre 1,2 et 2 ;
le rapport perméabilité à 95 % RH / perméabilité à 0 % RH est compris entre 1,4 et 2,5.

15

[0025] Pour l'EVOH ces valeurs sont respectivement comprises entre 4 et 15 et entre 8 et 20.

[0026] La perméabilité s'exprime en cm³ par m² pour 24 heures pour une différence de pression de 10⁵ Pa et pour une épaisseur.

- 20 [0027] Pour comparer des films d'épaisseurs différentes on corrige en proportion de l'épaisseur (perméabilité x épaisseur = constante).

[0028] La perméabilité à l'oxygène en cm³ / m² - 24 h - 10⁵ Pa - 70 µm est de l'ordre de :

0,15 à 0,20 à 23°C et 0 % RH

0,2 à 1 à 23°C et 75 % RH.

[0029] Ces valeurs sont d'autant plus faibles que la proportion de A2 dans (A) est plus basse.

- 25 [0030] S'agissant des structures multicouches le polymère (B) peut être par exemple choisi parmi les polyoléfines, les polystyréniques, les polyamides, le polycarbonate, le PVC, le PVDF et les polyesters saturés tel que le PET et le PBT.

[0031] A titre d'exemple on peut citer les structures :

(A) / PA-6 ; (A) / (PA-6.6) ; (A) / (PA-6/6.6) ; (A) / PA-11 ; (A) / PA-12 ; (A) / PE ; (A) / polypropylène.

- 30 [0032] Ces structures ont par exemple des épaisseurs respectives 5 à 30 µm / 15 à 100 µm s'il s'agit de films souples pour faire des sachets.

[0033] S'agissant des tubes coextrudés les épaisseurs peuvent être 5 à 10000 µm / 0,5 à 5 mm.

[0034] S'agissant des corps creux les épaisseurs sont fonction du volume et peuvent être de plusieurs millimètres. Il est recommandé de disposer un liant entre les couches (A) et (B).

- 35 [0035] A titre d'exemple de liant, on peut citer :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène et d'au moins une alpha oléfine, des mélanges de ces polymères, tous ces polymères étant greffés par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple, l'anhydride maléique. On peut aussi utiliser des mélanges de ces polymères greffés et de ces polymères non greffés.

40

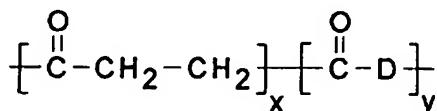
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hemiesters, leurs anhydrides, (iv) les epoxydes insaturés ; ces copolymères pouvant être greffés par des anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés tels que l'anhydride maléique ou des epoxydes insaturés tels que le méthacrylate de glycidyle.

45

[0036] On peut aussi ajouter à l'une ou à chacune des couches un produit qui améliore leur adhésion sans devoir utiliser une couche de liant. Ce produit peut être le liant décrit ci-dessus.

[0037] Des exemples de liants sont décrits dans les brevets EP 802207, EP 816460, EP 837080 et EP 742236.

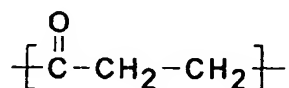
- 50 [0038] S'agissant des structures (A) / liant / polyoléfine des liants particulièrement utiles sont ceux décrits dans EP 816067 et utilisés pour les structures ayant une couche de polycétone de formule



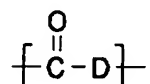
55

dans laquelle D désigne un monomère insaturé ayant au moins 3 atomes de carbone, le rapport x/y étant au moins 2.

[0039] Les motifs



et



sont répartis au hasard dans la chaîne de polycétone.

[0040] Les masses molaires en nombre peuvent être comprises entre 1000 et 200000 avantageusement entre 20000 et 90000 (mesurées par chromatographie à perméation de gel). Les températures de fusion peuvent être comprises entre 175 et 300°C, le plus souvent entre 200 et 270°C.

[0041] Des synthèses de ces polycétone sont décrites dans les brevets US 4843144, US 4880903 et US 3694412.

[0042] Le liant peut être :

- soit un polymère thermoplastique contenant au moins une fonction hydroxyle pouvant être un copolymère ayant une fonction hydroxyle, un mélange de polymères ayant chacun au moins une fonction hydroxyle ou un mélange d'un polymère ayant au moins une fonction hydroxyle avec un autre polymère ou toute autre combinaison.
- soit un polymère thermoplastique contenant au moins une fonction époxyde pouvant être un polymère ayant une fonction époxyde, un mélange de polymères ayant chacun au moins une fonction époxyde ou un mélange d'un polymère ayant au moins une fonction époxyde avec un autre polymère ou toute autre combinaison.
- soit un polymère thermoplastique comprenant des motifs éthylène et au moins un motif (méth)acrylate d'alkyle.

[0043] S'agissant des structures (A) / liant / polyamide des liants particulièrement utilisés sont des copolyamides. On peut citer par exemple :

le PA 6/6-6 copolymère du caprolactame, de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique

le PA 6/6-6/12 copolymère du caprolactame, de l'hexaméthylène diamine de l'acide adipique et du lauryllactame

le PA 6/12 copolymère du caprolactame et du lauryllactame

le PA 6-12 copolymère de l'hexaméthylène diamine et de l'acide docécanedioïque.

[0044] S'agissant des structures (C) / (A) / (B) le polymère (C) peut être choisi parmi les polymères cités pour (B).

Exemple 1

[0045] 15.2 g de diméthylcétène sont distillés sous pression réduite dans un réacteur tubulaire de volume 250 cm³, refroidi à l'azote liquide. Le réacteur est muni d'une ampoule à solvants de 100 cm³ et l'homogénéité du milieu est assurée par un système d'agitation magnétique. Le réacteur est mis ensuite dans un dewar d'acétone dont la température est régulée à -30°C. Le réacteur est remis sous circulation d'azote. On ajoute alors 38 cm³ de tétrachlorure de carbone doucement au milieu et lorsque le mélange est stabilisé à la température du bain, 2.5 cm³ d'une solution de tribromure d'aluminium 0.86 M c'est-à-dire 2,23 g dans 10 cm³ de nitrobenzène sont introduits. La réaction est laissée pendant 5 heures à -30°C puis la nuit dans le réacteur dont on a arrêté le refroidissement. Au bout de 19 heures, la réaction est arrêtée par l'ajout de 20 cm³ de méthanol et le polymère est précipité dans 200 cm³ de méthanol et de 4 cm³ d'acide chlorhydrique.

[0046] Le polymère est filtré et lavé avec un mélange méthanol et acide chlorhydrique, puis avec du méthanol seulement. Il est ensuite séché sous pression réduite à température ambiante pendant au moins 48 heures.

[0047] On obtient 8.32 g de polymère dont la structure est vérifiée par spectroscopie infrarouge et RMN¹³C. Il s'agit d'un polymère (A) contenant 95 % de motifs (A1) et 5 % (en moles) de motifs (A2).

Exemple 2

[0048] 11.4 g de diméthylcétène sont distillés sur parois froides. Selon la même procédure que celle décrite dans l'exemple 1, on ajoute 28 cm³ de CH₂Cl₂, puis 1.9 cm³ d'une solution d'AlBr₃ 0.87 M c'est-à-dire 2,32 g dans 10 cm³ de nitrobenzène. Après 4 heures de réaction, on ajoute 25 cm³ de méthanol et le polymère est précipité dans 200 cm³ de méthanol et 4 cm³ d'HCl 37 %.

[0049] On obtient 5.73 g de polymère (A) contenant 10 % en mole de motifs (A2).

[0050] On répète l'exemple 1 pour préparer 15 g de polymère (A) contenant 95 % en moles de motifs (A1) et 5 % en poids de motifs (A2) puis on fabrique deux films :

[0051] On fabrique un film d'épaisseur 69 µm par compression et fusion de la poudre de polymère entre deux feuilles d'acier. La perméabilité est mesurée à l'exemple 4.

[0052] On fabrique un film d'épaisseur 70 µm par la même méthode. La perméabilité est mesurée à l'exemple 5.

[0053] Les films en polymère (A) sont comparés avec des films en EVOH.

[0054] EVOH D désigne un copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique contenant 29 % en mole d'éthylène de MFI 4 à 190°C sous 2,16 kg.

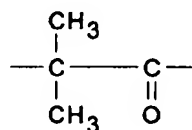
[0055] EVOH E désigne un copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique contenant 38 % en mole d'éthylène de MFI 4 à 190°C sous 2,16 kg.

Epaisseur du film (µm)	Perméabilité O ₂		
	23°C 0 % RH	23°C 75 % RH	23°C 95 % RH
exemple 4	0.18	0.35	
exemple 5	0.14	0.19	0.2
exemple 4	0.50	0.97	
exemple 5	0.39	0.53	0.56
EVOH D	0.10	1.41	6.00
EVOH E	0.70	3.10	6.00

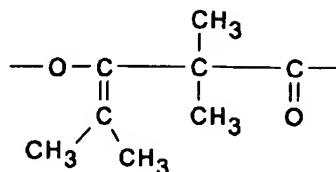
Revendications

- Utilisation d'une structure comprenant au moins une couche d'un polymère (A) comprenant les motifs :

(A1)



(A2)



et tel que le rapport molaire $A2 / (A1 + A2)$ des motifs (A1) et (A2) est compris entre 0 et 30 %.

2. Utilisation selon la revendication 1 dans laquelle le polymère (A) est tel que la proportion de (A2) est comprise entre 10 et 15 %.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le rapport Perméabilité à l' O_2 à 75 % RH / Perméabilité à l' O_2 à 0 % RH est compris entre 1,2 et 2 ; la perméabilité à l' O_2 étant mesurée selon ASTM D 3985-81.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la perméabilité à l' O_2 selon ASTM D 3985-81 et exprimée en $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 70 \mu\text{m}$ est comprise entre 0,15 et 0,20 à 23°C 0 % RH.
5. Objets fabriqués avec une structure monocouche comprenant le polymère (A).
6. Objets fabriqués avec une structure multicouche comprenant au moins une couche du polymère (A), au moins une couche d'un polymère (B), un liant pouvant être disposé entre les couches (A) et (B).
7. Objets fabriqués avec une structure multicouche comprenant respectivement un polymère (C), le polymère (A), un polymère (B), un liant pouvant être disposé entre les couches (C) et (A), et/ou entre les couches (A) et (B).
8. Objets selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 qui sont des emballages et des corps creux tels que des tubes, des bouteilles et des conteneurs.
9. Objet selon la revendication 8 qui est un réservoir d'essence.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2821

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 14, 3 avril 1967 (1967-04-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 61644, XP002129523 * abrégé *	1,2	C08G63/00 C08G67/02 B32B27/36
X	& YOSHIDA, KENJI; YAMASHITA, YUYA: "Mechanism of anionic polymerization of dimethylketene" MAKROMOL. CHEM., vol. 1967, no. 100, pages 175-185, ---	1,2	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 10, 6 mars 1967 (1967-03-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 43542, XP002129524 * abrégé *	1	
X	& GANIS, PAOLO; TEMUSSI, PIERO A.: "Conformational analysis of the two crystalline forms alpha and beta of poly(dimethylketene) with ketonic enchainment" EUR. POLYM. J., vol. 1966, no. 2(4), pages 401-411, ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7) C08G B32B
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 68, no. 6, 5 février 1968 (1968-02-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 26794, XP002129525 * abrégé *	1	
X	& BASSI, IVANO W., GANIS, PAOLO; TEMUSSI, PIERO A.: "Chain deformation and crystal structure of the alpha-polymorphic form of poly(dimethylketene)" J. POLYM. SCI., POLYM. SYMP., no. 16(Pt. 5), 1967, pages 2867-76, --- -/--	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 février 2000	Examinateur Derz, T
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : thèse ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1500 (03.02) (Pct/C2)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 99 40 2821

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,X	GB 987 370 A (MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) 31 mars 1965 (1965-03-31)	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Y	* page 1, ligne 26-28-57; revendications 1,4,5 *	2	
D,X	US 3 350 357 A (GEORGE O. CASH, JAMES C. MARTIN) 31 octobre 1967 (1967-10-31)	1	
Y	* colonne 3, ligne 12-20 *	2	
A	* colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 56-70 *	5	
D,Y	US 3 321 441 A (GEORGE O. CASH, JAMES C. MARTIN) 23 mai 1967 (1967-05-23)	1,2	
	* colonne 3, ligne 12-20 *		
	* colonne 1, ligne 61 - colonne 2, ligne 47-56-71; revendication 1 *		
X	US 3 917 546 A (VOGL OTTO F) 4 novembre 1975 (1975-11-04)	1,5,6	
	* colonne 2, ligne 33-58 - colonne 3, ligne 14-28; revendications 1-7,15,19,26; exemples 47,49; tableau II *		
X	US 3 932 318 A (VOGL OTTO F) 13 janvier 1976 (1976-01-13)	1,5,6	
Y	* colonne 2, ligne 33-44-59 - colonne 3, ligne 21-28; revendications 1,6,7,10,11,21,27; exemples 47,49; tableau II *	1,2	
A	EP 0 816 067 A (ATOCHEM ELF SA) 7 janvier 1998 (1998-01-07)	6,7,9	
	* page 2, ligne 13-16 - page 3, ligne 37-56; revendications 1,2 *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 février 2000	Examineur Derz, T
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 99 40 2821

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

02-02-2000

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 987370	A		BE 598508 A DE 1238217 B FR 85553 E FR 1276469 A GB 893308 A US 3350357 A	10-12-1965 14-03-1962 31-10-1967
US 3350357	A	31-10-1967	BE 598508 A DE 1238217 B FR 85553 E FR 1276469 A GB 893308 A GB 987370 A	10-12-1965 14-03-1962
US 3321441	A	23-05-1967	AUCUN	
US 3917546	A	04-11-1975	US 3932318 A US 3775371 A	13-01-1976 27-11-1973
US 3932318	A	13-01-1976	US 3917546 A	04-11-1975
EP 0816067	A	07-01-1998	CA 2209505 A JP 10067944 A	05-01-1998 10-03-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82